

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 086 981 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
28.03.2001 Bulletin 2001/13

(51) Int. Cl.⁷: **C08J 7/04**, B32B 9/00

(21) Application number: **99913656.7**

(86) International application number:
PCT/JP99/01969

(22) Date of filing: **13.04.1999**

(87) International publication number:
WO 99/52973 (21.10.1999 Gazette 1999/42)

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB IT NL

(30) Priority: **15.04.1998 JP 12183598**
12.04.1999 JP 10452399

(71) Applicant:
Kureha Chemical Industry Co., Ltd.
Tokyo 103-0012 (JP)

(72) Inventors:
• **OHBA, Hiroyuki,**
Kureha Chemical Industry Co., Ltd
Niihari-gun, Ibaraki 311-3436 (JP)
• **TANAKA, Hideaki,**
Kureha Chemical Industry Co., Ltd
Niihari-gun, Ibaraki 311-3436 (JP)

• **SATO, Tomoaki,**
Kureha Chemical Industry Co., Ltd
Niihari-gun, Ibaraki 311-3436 (JP)
• **HASEGAWA, Tomohisa,**
Kureha Chemical Ind. Co., Ltd
Niihari-gun, Ibaraki 311-3436 (JP)
• **SAIKA, Toru,**
Kureha Chemical Industry Co., Ltd
Niihari-gun, Ibaraki 311-3436 (JP)

(74) Representative:
Benson, John Everett
J. A. Kemp & Co.,
14 South Square,
Gray's Inn
London WC1R 5LX (GB)

(54) **GAS-BARRIER FILMS**

(57) The present invention provides a gas-barrier film which is produced through applying a layer containing a metallic compound to a surface of a processed-polymer layer produced from a mixture of a polyalcohol and at least one poly(meth)acrylic polymer selected from the group consisting of poly(meth)acrylic acids and partially neutralized poly(meth)acrylic acids. The invention also provides a laminated gas-barrier film containing the aforementioned gas-barrier film either surface of which is laminated on with a plastic film. The gas-barrier film exhibits excellent gas-barrier properties and can be produced through a simple, convenient process.

EP 1 086 981 A1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-931

(P2000-931A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A
9/00		9/00	A
// B 0 5 D 7/04		B 0 5 D 7/04	
C 0 8 J 7/04	C F D	C 0 8 J 7/04	C F D P
7/06		7/06	Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-104523

(22) 出願日 平成11年4月12日 (1999.4.12)

(31) 優先権主張番号 特願平10-121835

(32) 優先日 平成10年4月15日 (1998.4.15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 大場 弘行

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内

(72) 発明者 田中 英明

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター内

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 簡便な方法で得られるガスバリア性が向上したガスバリア性フィルムを提供すること。

【解決手段】 ポリ (メタ) アクリル酸およびポリ (メタ) アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ (メタ) アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなるガスバリア性フィルム及び前記ガスバリア性フィルムのいずれかの表面にプラスチックフィルムを積層したガスバリア性積層フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ（メタ）アクリル酸およびポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなることを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項2】 請求項1記載の成形物層の金属化合物を含む層が塗工されていない面が基材表面に固定されていることを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項3】 少なくとも成形物層が熱処理されている請求項1又は2記載のガスバリア性フィルム。

【請求項4】 金属化合物が酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび水酸化亜鉛の群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項5】 金属化合物を含む層が金属化合物と樹脂との混合物の層であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項6】 殺菌処理用である請求項1～5のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のガスバリア性フィルムのいずれかの表面にプラスチックフィルムを積層したことを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定ポリマーからなる成形物層表面に金属化合物を塗工してなるガスバリア性フィルムに関する。より詳しくは、ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーと糖類等のポリアルコール類の混合物からなる成形物層表面に金属化合物を塗工して得られるガスバリア性フィルムに関する。酸素等のガスバリア性、特に高湿度雰囲気での酸素ガスバリア性に優れたガスバリア性フィルムに関するもので、レトルト処理やオイル処理などの殺菌処理用途に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】 プラスチックフィルムのガスバリア性を向上させる方法として、プラスチックフィルム内部に無機層状化合物をフィラーとして混入する方法（特開平9-157406号公報）、プラスチック表面に無機化合物を蒸着する方法（特開平4-366142号公報）が開示されている。前者においては、ガスバリア性を発現するために多量の無機層状化合物を添加しなければならず、マトリックス樹脂の透明性、機械的強度等の性質が悪化するのを否めなかった。また、後者においては、蒸着薄膜の製膜時、温度条件が高温に設定されるため樹脂層への熱的付加に起因し、樹脂層が軟化するおそれがあるのでポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレ

フタレート、ポリエチレンナフタレートやポリイミド等の耐熱性樹脂に使用が制限された。また、ヤング率の低い樹脂は蒸着加工時の抗張力が低く蒸着膜にクラックが入り、ガスバリア性が劣化しがちであると言う問題もあった。さらに、蒸着を行うためには系を真空にせねばならず操作が煩雑、装置が高価等の問題があった。また、特開平8-142256号公報においては、高分子フィルム基材（A）の少なくとも片面に、無機材料の蒸着膜（B）、さらに、該蒸着膜（B）の上にポリカルボン酸またはその部分中和物と糖類とからなる耐水性フィルム（C）が積層されている積層構造を少なくとも1つ含有する複合フィルムであり、該積層構造の少なくとも一方の側に、乾燥剤を含有するポリマー組成物の層（D）が配置された防湿複合蒸着フィルムが開示されている。しかし蒸着膜を用いるため、前記と同じ問題点が懸念される。ガスバリア性フィルムをより簡便に得る方法が求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような問題に着目してなされたもので、その目的は簡便な方法で得られるガスバリア性が向上したガスバリア性フィルムを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ポリ（メタ）アクリル酸およびポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなるガスバリア性フィルムがかかる課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、特開平8-224825号公報にはプラスチックフィルムと金属化合物からなるガスバリア性を有する積層体が開示されている。また、特開昭58-128852号公報は、プラスチックフィルムとカルボキシル基含有ポリオレフィンからなるフィルムとを金属化合物を介することにより得られる優れた接着性を有する積層体を開示している。これらの構成はいずれも蒸着あるいはスパッタリングによって形成された連続した金属化合物の層を念頭にいたものである。

【0005】 すなわち本発明の第1は、ポリ（メタ）アクリル酸およびポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなるガスバリア性フィルム及び、前記のガスバリア性フィルムの成形物層の金属化合物を含む層が塗工されていない面が基材表面に固定されているガスバリア性フィルムを提供する。また、第1の発明において少なくとも成形物層が熱処理されているガスバリア性フィルムを提供する。さらに、第1の発明において金属化合物が酸化マグ

ネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび水酸化亜鉛の群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物であるガスバリア性フィルムを提供する。更に、前記第1の発明において金属化合物を含む層が金属化合物と樹脂との混合物の層であるガスバリア性フィルム及び殺菌処理用である該ガスバリア性フィルムを提供する。本発明の第2は、第1の発明のガスバリア性フィルムのいずれかの表面にプラスチックフィルムを積層したガスバリア性積層フィルムを提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明において、成形物層の表面に塗工する金属化合物を含む層は、金属化合物単独でもよいし、金属化合物と樹脂は混合又は分散させた（以後、「金属化合物と樹脂との混合物の層」と云う）ものでよい。金属化合物を含む層を塗工するとは、金属化合物単独または金属化合物と樹脂との混合物の懸濁液を成形物層の表面に塗布することや噴霧すること、ディッピングにより成形物層の表面に塗布すること、或いは、粉体そのままをパウダリング、噴霧して成形物層の表面に塗布することを意味し、蒸着、スパッタリングによる塗布は含まない。本発明のガスバリア性フィルムに形成される金属化合物を含む層は蒸着およびスパッタリングによって形成された連続した金属化合物の層とは表面の粗さの点で異なり、不連続相であっても、連続相であってもよい。また、金属化合物を含む層の導入は、以下に示すようにパウダリング、およびその懸濁液を塗布、噴霧するといった、簡便な方法で実施される。先にも記したように、プラスチックフィルムが耐熱性および高いヤング率を有する樹脂に限定され、操作が煩雑、装置が高価等の問題を有する蒸着およびスパッタリングによって形成される金属化合物を含む層の表面平均粗さ（Ra）は、AFM（原子間力顕微鏡）の測定によれば0.0002~0.002μm、また、TEM（透過型電子顕微鏡）写真から後述する方法で算出すると、0.0001~0.002μmであるのに対し、本発明における金属化合物単独層または金属化合物と樹脂との混合物層のそれは、AFM測定によれば、0.003~0.03μm、更に好ましくは0.003~0.02μm、TEM写真からの算出によれば0.003~5μm、更に好ましくは0.01~3μmである。さらに金属化合物を含む層をポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層表面に塗工した本発明のフィルムでは、成形物層中に隣接する金属化合物を含む層を塗工することによって、成形物層中に金属が侵入する。これは、後述するがEDX（エネルギー分散型X線分光）法によって確認することが可能であり、その割合（金属原子のカウント数/酸素原子のカウント数）は、金属化合物単独層または金属化合物と樹脂との混合物層と成形物層との

界面から成形物層側に0.1μmの深さで0.1~20、より好ましくは0.5~10である。この数値が大きい程、成形物層に金属化合物の存在割合が大きいことを示している。

【0007】本発明は、ポリ（メタ）アクリル酸およびポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物を乾燥しフィルム状の成形物層とし、この表面に、金属化合物を含む層を塗工してなるガスバリア性フィルム或いは該成形物層の金属化合物を含む層が塗工されていない面が基材層に固定されたガスバリア性フィルムに関する。また、成形物層に耐水性及び、さらにある程度ガスバリア性を付加する目的で、少なくとも成形物層を熱処理することが好ましい。また、成形物層が金属化合物を含む層或いは金属化合物と樹脂との混合物の層と隣接していることが必要である。

【0008】[ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマー]本発明で用いるポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとは、アクリル酸およびメタアクリル酸系の重合体であって、カルボキシル基を2個以上含有し、それらのカルボン酸系ポリマーおよびカルボン酸系ポリマーの部分中和物を含めた総称である。ポリ（メタ）アクリル酸は、具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、アクリル酸とメタアクリル酸との共重合体、あるいはこれらの2種以上の混合物である。また、水及びアルコールなどの溶剤、あるいは水とアルコールの混合溶剤に可溶な範囲でアクリル酸、メタアクリル酸とそれらのメチルエステル、エチルエステルとの共重合体を用いることもできる。これらの中では、アクリル酸またはメタアクリル酸のホモポリマーや両者の共重合体が好ましく、アクリル酸のホモポリマーやアクリル酸が優位量となるメタアクリル酸との共重合体が、酸素ガスバリア性の点で、特に好適なものである。ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーの数平均分子量は、特に限定されないが、ハンドリングの問題から好ましくは1,000~4,000,000、さらに好ましくは、2,000~250,000の範囲である。

【0009】ポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物は、ポリ（メタ）アクリル酸のカルボキシル基をアルカリで部分的に中和する（即ち、カルボン酸塩とする）ことにより得ることができる。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウムなどが挙げられる。部分中和物は、通常、ポリ（メタ）アクリル酸の水溶液にアルカリを添加し、反応させることにより得ることができる。この部分中和物は、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩などである。このアルカリ金属塩は一価の金属またはアンモニウムイオンとして成形物層に含まれる。ポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物を用いると、成形物層の熱による着色を抑えることがあり得る

ので、場合によりこれを用いることが望ましい。

【0010】ポリ(メタ)アクリル酸とアルカリの量比を調節することにより、所望の中和度とすることができ。ポリ(メタ)アクリル酸の部分中和物の中和度は、得られるフィルムの酸素ガスバリアー性の程度を基準として、選択することが好ましい。なお、中和度は、式：
中和度(%) = $(N/N_0) \times 100$ と定義し、求めることができる。ここで、Nは部分中和されたポリ(メタ)アクリル酸1g中の中和されたカルボキシル基のモル数、 N_0 は部分中和する前のポリメタアクリル酸1g中のカルボキシル基のモル数である。

【0011】特開平7-165942号公報の記載によれば、ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリル酸部分中和物からなる群より選ばれた少なくとも1種のポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー(A)とポリアルコール系ポリマー(B)からなる本発明の成形物層に用いられる類のフィルムの酸素ガスバリアー性は、フィルム作成時の熱処理条件および用いた両ポリマーの混合割合を一定にした場合、用いた(A)の中和度の影響を受けることが分かっている。(A)としてポリ(メタ)アクリル酸を用いた場合と比較して、用いるポリ(メタ)アクリル酸を中和することで、得られるフィルムの酸素ガスバリアー性は向上する傾向にある。更に中和度を増加すると、フィルムの酸素ガスバリアー性は極大値(酸素透過度の極小値)を経て低下する傾向にある。中和度が20%を越える場合には、未中和のポリ(メタ)アクリル酸を用いた場合よりもフィルムの酸素ガスバリアー性は低下するとされている。したがって、酸素ガスバリアー性の観点から、本発明を構成する成形物層を形成するのに用いるポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーは、通常未中和物か中和度20%以下の部分中和物を用いることが望ましい。更に好ましくは、未中和物か中和度15%以下、さらに好ましくは中和度1~13%の部分中和物を用いることが望ましい。

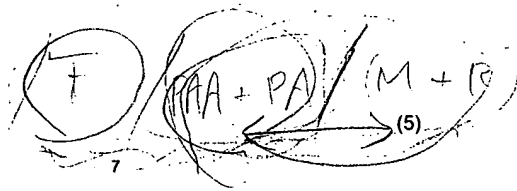
【0012】[ポリアルコール類]本発明で用いるポリアルコール類とは、分子内に2個以上の水酸基を有する低分子化合物からアルコール系重合体までを含み、ポリビニルアルコール(PVA)や糖類および澱粉類を含むものである。前記分子内に2個以上の水酸基を有する低分子化合物としては、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ペンタエリトリール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどを例示できる。また、PVAはケン化度が通常95%以上、好ましくは98%以上であり、平均重合度が通常300~1500である。また、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーとの相溶性の観点からビニルアルコールを主成分とするビニルアルコールとポリ(メタ)アクリル酸との共重合体を用いることもできる。糖類としては、単糖類、オリゴ糖類および多糖類を使用する。これらの糖類には、特開平7-16

5942号公報に記載のソルビトール、マンニトール、ズルシトール、キシリトール、エリトリール等の糖アルコールや各種置換体・誘導体なども含まれる。これらの糖類は、水およびアルコール、あるいは水とアルコールの混合溶剤に溶解性のものが好ましい。澱粉類は、前記多糖類に含まれるが、本発明で使用される澱粉類としては、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉、モチトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、米澱粉、甘藷澱粉、サゴ澱粉などの生澱粉(未変性澱粉)のほか、各種の加工澱粉がある。加工澱粉としては、物理的変性澱粉、酵素変性澱粉、化学分解変性澱粉、化学変性澱粉、澱粉類にモノマーをグラフト重合したグラフト澱粉などが挙げられる。これらの澱粉類の中でも、例えば、馬鈴薯澱粉を酸で加水分解した水に可溶性の加工澱粉が好ましい。さらに好ましくは、澱粉の末端基(アルデヒド基)を水酸基に置換することにより得られる糖アルコールである。澱粉類は、含水物であってもよい。また、これらの澱粉類は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0013】ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合比(重量比)は、高温条件下でも優れた酸素ガスバリアー性を有する成形物を得るという観点から、好ましくは99:1~20:80、さらに好ましくは95:5~40:60、最も好ましくは95:5~50:50である。

【0014】本発明を構成する成形物層の調製と製膜法について述べる。ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物は、各成分を水に溶解させる方法、各成分の水溶液を混合する方法、ポリアルコール類水溶液中でアクリル酸モノマーを重合させる方法、その場合、所望により重合後アルカリで中和する方法などが採用される。ポリ(メタ)アクリル酸と、例えば、糖類とは水溶液にした場合、均一な混合溶液が得られる。水以外に、アルコールなどの溶剤、あるいは水とアルコールなどとの混合溶剤を用いてもよい。

【0015】また、成形物に耐水性とさらなるガスバリアー性を付与する目的で熱処理する場合はその条件を緩和するために両ポリマーの混合溶液調製の際に、水に可溶な無機酸または有機酸の金属塩を適宜添加することができる。金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を挙げることができる。無機酸または有機酸の金属塩の具体的な例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、ホスフィン酸ナトリウム(次亜リン酸ナトリウム)、亜リン酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。好ましくは、ホスフィン酸ナトリウム(次亜リン酸ナトリウム)、ホスフィン酸カルシウム(次亜リン酸カルシウム)等のホスフィン酸金属塩(次亜リン酸金属塩)の少なくとも一種か



ら選ばれるホスフィン酸金属塩（次亜リン酸金属塩）である。無機酸および有機酸の金属塩の添加量は、両ポリマーの混合溶液中の固形分量に対して、好ましくは0.1～40質量部、さらに好ましくは1～30質量部である。

【0016】これらの原料組成物から成形物層を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、混合物の水溶液を金属板、ガラス板およびプラスチックフィルム等の支持体（基材）上に流延し、乾燥して皮膜を形成させる溶液流延法、あるいは混合物の高濃度の水溶液をエキストルーダーにより吐出圧力をかけながら細隙から膜状に流延し、含水フィルムを回転ドラムまたはベルト上で乾燥する押出法、プラスチックフィルムに該水溶液を塗工した後、塗工したフィルムを加熱下で延伸する方法などがある。或いは、複雑な形状をした基材の場合には、基材を原料組成物の溶液の中へ浸すことにより基材表面をコートする方法等がある。このようにして得られた乾燥皮膜を成形物層と称する。これらの製膜法の中でも、特に、溶液流延法（キャスト法、コーティング法）は、透明性に優れた成形物層（乾燥皮膜）を容易に得ることができるため好ましく用いられる。

【0017】溶液流延法を採用する場合には、固形分濃度は、好ましくは1～30質量％程度とする。水溶液を調製する場合、所望によりアルコールなど水以外の溶剤や柔軟剤等を適宜添加してもよい。また、予め、可塑剤（但し、分子内に2個以上の水酸基を有する低分子化合物は除く）や熱安定剤、スメクタイト系鉱物等無機層状化合物等を少なくとも一方の成分に配合しておくこともできる。成形物の厚みは、使用目的に応じて適宜定めることができ、特に限定されないが、好ましくは0.01～100μm、さらに好ましくは0.1～50μm程度である。

【0018】コーティング法では、ポリ（メタ）アクリル酸と例えば糖類の混合物溶液を、エアナイフコーター、キスロールコーター、メタリングバーコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ディップコーター、ダイコーター等の装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、基材となる金属板、ガラス板、プラスチック等の支持体（基材）上に所望の厚さにコーティングし、次いでアーチドライヤー、ストレッチバードライヤー、タワードライヤー、フローティングドライヤー、ドラムドライヤーなどの装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、熱風の吹き付けや赤外線照射などにより水分を蒸発させて乾燥させ、皮膜（成形物）を形成させる。

【0019】ついで、基材上に固定された成形物層表面に、金属化合物を含む層として金属化合物単独又は金属化合物と樹脂との混合物の層を塗工する。金属化合物を構成する金属としては、リチウム、ナトリウム、カルシウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛等の酸化数+2の遷移金属が有効である。また、使用する金属化合物の種類は、金属単体を含み、酸化物、水酸化物、ハロゲン化合物、炭酸塩等の無機塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩等の有機塩、ポリ（メタ）アクリル酸塩等のポリ酸塩等が挙げられる。これらのうちアルカリ土類金属、或いは酸化数+2の遷移金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩が好ましく、さらに好ましくは、成形物との接着性、ハンドリング性の観点から酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛および水酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムの群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物が用いられる。金属化合物の形状としては粒子状のものが好ましい。

【0020】これらの金属化合物を含む層の塗工方法については特に制限はない。金属化合物を含む層が成形物層に隣接していればよい。金属化合物単独の層を塗工する場合には、金属化合物をパウダリングする方法、金属化合物を溶媒に分散させ、その懸濁液をグラビアロールコーター、リバースロールコーター、ディップコーターまたはダイコーター等で成形物層の表面に塗工する方法、懸濁液をスプレー等で噴霧する方法等が、具体例として挙げられる。本発明においては、金属化合物粒子層は必ずしも連続して形成する必要はなく、不連続であっても差し支えない。懸濁液の溶媒は特に制限されず、水と各種溶媒および各種混合溶媒を使用することができる。溶媒としては、アルコール、脂肪族炭化水素、芳香族化合物から金属化合物の粉体の分散性、塗工性、ハンドリング性等から任意に選ばれる。好ましくは、炭素数10以下のアルコールである。上記金属化合物単独の層の塗工は必ずしも蒸着フィルムのように全面を覆う必要はないが、金属化合物としての塗工量は好ましくは0.01g～20g/m²、更に好ましくは0.03g～10g/m²、最も好ましくは0.06g～5g/m²である。この範囲を超えると、金属化合物が飛散して工程上作成不能であり、満たない場合は十分なガスバリア性が発現しない。

【0021】金属化合物と樹脂との混合物の層の場合には、アルキド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ニトロセルロース、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、イソシアネートの群から選ばれた少なくとも一種の樹脂が用いられる。〔金属化合物と樹脂との重量割合（金属化合物/樹脂）は、0.01～100.0、更には0.01～100であることが好ましい。金属化合物と樹脂との混合物は、樹脂の有機溶媒に溶かすか、或いは分散させて分散液、懸濁液として塗布、噴霧することができる。樹脂との混合物として扱うと金属化合物が単独の場合より、より均一に成形物層に塗工できる点で好ましい。分

成形物層

金属化合物を含む層が成形物層と延びる層を形成し

散液、懸濁液にするには、前記金属化合物単独の場合に挙げた溶媒を使用することができる。金属化合物と樹脂との混合物の層の場合の塗工量は金属化合物分として好ましくは $0.03\text{ g} \sim 20\text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $0.06\text{ g} \sim 10\text{ g/m}^2$ 、最も好ましくは $0.06\text{ g} \sim 5\text{ g/m}^2$ になるように樹脂との混合物の量を決めればよい。

【0022】金属化合物の塗工面の表面平均粗さ(Ra)がAFM測定で $0.003\text{ }\mu\text{m}$ より、TEM写真から算出して $0.003\text{ }\mu\text{m}$ より小さい値は、蒸着やスパッタリングにより達成されるが、使用する樹脂が耐熱性及び高ヤング率を有する等制限されるほか、系を真空にせねばならず操作が煩雑、装置が高価等の問題がある。また、(Ra)がAFM測定で $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 、TEM写真から算出して $5\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合は、成形物層と金属化合物を含む層との接着性が低く、実用的ではない。更に、本発明の金属化合物を含む層を塗工したポリ(メタ)アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層を含有するガスバリア性フィルムや、該ガスバリア性フィルムにプラスチックフィルムを積層したガスバリア性積層フィルムは、成形物層中に金属原子が存在する。これは後述のようにEDXにより確認可能であり、その割合(金属原子のカウント数/酸素原子のカウント数)は、金属化合物単独層もしくはそれと樹脂を混合させた層と成形物層との界面から深さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ で $0.1 \sim 20$ 、より好ましくは $0.5 \sim 10$ である。 0.1 より小さい場合は十分なガスバリア性が発現せず、 20 より大きい場合は、成形物層の破壊が生じ、やはり十分なガスバリア性が発現しない。

【0023】基材の面に固定された成形物層の耐水性およびガスバリア性の向上を目的として少なくとも成形物層を熱処理することができる。成形物表面に金属化合物を塗工した成形物を特定条件で熱処理してもよいし、成形物を熱処理した後、金属化合物を成形物表面に塗工してもよい。ここで、基材の面に固定された成形物層とは、成形物層に金属化合物を含む層が塗工されていないが成形物層が基材に固着されている状態および成形物を基材の面から剥離できる状態の両方を意味する。基材となる材質は、特に制限がないが、金属板、ガラス板、プラスチックフィルム等が使用可能である。好ましくは、プラスチックフィルムであり、さらに好ましくはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6・66共重合体、ナイロン6・12共重合体、メタキシリレンアジバミド・ナイロン6共重合体、非晶性ナイロンなどのポリアミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・

アクリル酸塩共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド等のプラスチックフィルムの中から熱処理温度や使用目的(例えば、殺菌処理用など)に応じて選ばれる。また、成形物層との接着性を向上させるためにアンカー剤を基材層に塗工してもよい。

【0024】熱処理は、特開平8-41218号公報記載の熱処理条件を用いて行う。即ち、ポリアルコール類として糖類が用いられた場合は、好ましくは該成形物を、下記関係式(a)及び(b)で規定する熱処理温度と熱処理時間の関係を満足する条件下で、熱処理する。

【0025】

$$(a) \log t \geq -0.0253 \times T + 11.2$$

$$(b) 373 \leq T \leq 573$$

[式中、tは、熱処理時間(分)で、Tは、熱処理温度(K)である。]

【0026】この熱処理条件を採用することにより、形成された成形物は耐水性を有し、且つ 30°C 、 $80\% \text{RH}$ の条件下で測定した成形物の厚さが $2\text{ }\mu\text{m}$ における酸素透過度が $2.0 \times 10^{-12} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ($400 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$)以下の優れた酸素ガスバリア性を有する成形物フィルムを得ることができる。

【0027】この熱処理は、例えば、成形物であるフィルムまたは基材とフィルムの積層体、あるいは、金属化合物を含む層が塗工されたこれらの成形物層の表面を所定温度に保持したオープン中に所定時間入れることにより行うことができる。また、所定温度に保持したオープン中を所定時間内で通過させることにより、また、熱ロールに接触させることにより連続的に熱処理を行ってもよい。この熱処理により、得られた成形物は、耐水性を有し、且つ高湿度条件下でもより優れた酸素ガスバリア性を有する成形物層となる。しかも、この成形物層は水や沸騰水に対して不溶性となり以下に定義したような耐水性を有している。ここで、耐水性であるとは、成形物層を含むフィルムを沸騰水中に30分間浸漬後、乾燥して成形物層の厚さが浸漬前の厚さの50%以上である場合、この成形物は耐水性であるという。

【0028】本発明のガスバリア性フィルムは強度やシール性を付与するために更に、プラスチックフィルムと積層してガスバリア性積層フィルムとすることもできる。積層フィルムとしては、特に制限されるものではないが、紙/ポリエチレンテレフタレート層/成形物層/金属化合物層/未延伸ポリプロピレン層、ポリエチレンテレフタレート層/成形物層/金属化合物層/未延伸ポリプロピレン層、ポリエチレンテレフタレート層/成形物層/金属化合物層/直鎖状低密度ポリエチレン層、ポリエチレンテレフタレート層/成形物層/金属化合物層/低密度ポリエチレン層、ポリエチレンテレフタレート

層／成形物層／金属化合物層／メタロセン触媒を使用して得られたエチレン系共重合体、ポリエチレンテレフタレート層／成形物層／金属化合物層／メタロセン触媒を使用して得られたプロピレン系共重合体、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／未延伸ポリプロピレン層、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／直鎖状低密度ポリエチレン層、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／低密度ポリエチレン層、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／メタロセン触媒を使用して得られたエチレン系共重合体、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／メタロセン触媒を使用して得られたプロピレン系共重合体等の層構成を有する積層フィルムを挙げることができる。なお、上記金属化合物層は、前記のように金属化合物単独層であってもよいし、又金属化合物と樹脂との混合物層であってもよい。

【0029】前記のような積層フィルムを得るには、接着剤層を介し、または介することなく、コーティング法、ドライミネート法、押出コーティング法などの公知の積層方法により熱可塑性樹脂から形成されたプラスチックフィルムの層を基材表面または金属化合物層を含む層表面のどちらか一方或いは両面に積層すればよい。ドライミネート法では、基材に固定された成形物層およびそれに塗工された金属化合物を含む層からなるガスバリア性フィルムの金属化合物を含む層または基材の他の表面に熱可塑性樹脂から形成されたプラスチックフィルムまたはシートを貼り合わせる。押出コーティング法では、基材層または成形物層に塗工された金属化合物の上に、熱可塑性樹脂を熔融押出して、プラスチックフィルムを積層させ、積層フィルムを形成することができる。

【0030】積層フィルムの一方向の外層には、積層体から袋等を製造する際、フィルム同士を熱接着する場合を考慮して熱シール、高周波シール、或いは超音波シール可能な材料（シーラント）を使用することが好ましい。熱シール可能な樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、メタロセン触媒を使用して得られたエチレン系共重合体、メタロセン触媒を使用して得られたプロピレン系共重合体、未延伸ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン、ナイロン6・6共重合体、ナイロン6・12共重合体などのナイロン共重合体などが挙げられる。高周波シール可能な樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン6、ナイロン66などが挙げられる。シールの方法としては、四方シール、三方シール、合掌シール、封筒シール等が挙げられる。

【0031】本発明のガスバリア性フィルム及びそれから得られたガスバリア性積層フィルムは、高湿度雰囲気

下における酸素ガスバリア性に優れており、ふりかけ、ワイン、饅頭、味噌、ケチャップ、菓子類等酸素等により劣化を受けやすい物品、食品等の包装材料に適している。特に、カレー、シチュー、つゆ、たれ、とうもろこし等のレトルト処理やボイル処理などの殺菌処理を行う食品等の包装材料に好適である。また、これらのフィルム及び積層フィルムを使用する際の形態としては、袋、ケーシング、パウチ、蓋材等が挙げられる。

【0032】

10 【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[酸素透過度]酸素透過試験器（Modern Control社製、 TM OX-TRAN2/20 ）を用い、30℃、80%相対湿度下で測定した。測定結果から次式により、成形物層（金属化合物を含む）の酸素透過度を算出した。

$$【0033】1/P_{\text{total}} = 1/P_{\text{sample}} + 1/P_{\text{base}}$$

P_{total} : 測定結果

P_{base} : 基材フィルムの酸素透過度

20 P_{sample} : 成形物層（金属化合物を含む層を含む）の酸素透過度

【0034】[耐水性]基材に固定された成形物層を含む10cm×10cm角の試料フィルムを沸騰水中に30分間浸漬し、浸漬前後の成形物層の厚さから、以下のように成形物の耐水性を評価した。沸騰水中に浸漬前のフィルムの厚さを（Ta） μm 、浸漬後乾燥した後のフィルムの厚さを（Tb） μm 、基材層の厚みを（Tc）としたとき、次式； $(Ta - Tb) / (Ta - Tc) \leq 0.5$ を満たすとき、耐水性があるとし、表中○とした。前式を満たさないとき、耐水性がないとし、表中×とした。

30 【0035】[表面平均粗さ（Ra）]次の2通りの方法があり、試料の形態により適した測定方法で測定した。金属化合物または金属化合物混合樹脂の表面が露出可能な場合（実施例1～18及び比較例1～10）は、AFM測定によるRa求め、積層体などのように断面観察が可能な場合は、TEMによって測定したRaを求めた。この場合、成形物に塗工された金属化合物を含む層の断面と基材層の断面の二つの面があるが表面平均粗さの大きい方を採用した。実施例1～18及び比較例1～10

40 についてはAFM法測定結果を、実施例19～58については、AFM法、TEM法両方の測定結果を示した。AFMで測定したRa：金属化合物層または金属化合物混合樹脂層の表面平均粗さ
蒸着層、金属化合物を含む層または金属化合物混合樹脂層の表面を走査型プローブ顕微鏡（セイコー電子工業（株）製、SP13800Dシリーズ）のAFM（原子間力顕微鏡）で測定した。測定モードは、サイクリックコンタクトモードであり、測定範囲は2 μm ×2 μm 、倍率は4万倍とした。この画像から任意に10断面のRa（ μm ）を抽出し平均した。

TEM (透過型電子顕微鏡) で測定したRa: 積層体の断面観察から求める表面平均粗さ
積層フィルムをエポキシ樹脂に包埋後、クライオミクロトームで極薄切片を作成後、TEMで観察した。測定倍率は、蒸着断面は140万倍、金属化合物層または金属化合物混合樹脂層断面は4万倍とした。なお、試料フィルムは、いずれもレトルト処理前のものを使用した。得られた像からJIS B0601に従い、以下の式によ

$$Ra = 1/l \int_0^l |f(x)| dx$$

l : 基準長さ (mm) \int : インテグラル (積分区間0~ l)

【0037】[成形物層内の金属化合物存在比] TEM-EDXを使用し測定した。試料極薄切片に電子線を照射し、そこから発生するX線の波長により、元素の種類とその量を特定することにより成形物層中の深さ方向の金属原子の存在量の定量を行った。試料は、レトルト処理前の物を使用した。

装置: TEM: 透過型電子顕微鏡 (日立製作所 (株) 製、HF-2000)

EDX: エネルギー分散型X線分光器 (NORAN社製、VOYAGER IIM3100)

X線検出器: Si/Li 半導体検出器

ビーム径: 約100mmφ

取り込み時間: 50秒

得られた成形物層中に含まれる金属原子のカウント数を酸素原子のカウント数で除し、金属化合物存在比とした。

【0038】(実施例1~3) ポリアクリル酸 (PAA) (東亜合成 (株) 製、30℃における粘度8,000~12,000センチポイズ、数平均分子量150,000) の25重量%水溶液を用い、蒸留水で希釈して15重量%の水溶液を調製した。このPAA水溶液に、PAAのカルボキシル基のモル数に対し計算量の水酸化ナトリウム (和光純薬工業 (株) 製、一級) を添加し、溶解させて中和度5%の部分中和PAA水溶液を得た。この水溶液に、さらに、PAA固形分100重量部に対し2重量部のホスフィン酸ナトリウム一水和物 (和光純薬工業 (株) 製、特級) を添加し、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAA水溶液を調製した。別に、溶性澱粉 (和光純薬工業 (株) 社製、一級: 馬鈴薯澱粉を酸により加水分解処理したもの) の15重量%水溶液を調製した。上記のように調製した部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAA水溶液と澱粉水溶液を種々の重量比で混合し、混合物の水溶液 (濃度15重量%) を得た。この水溶液を、卓上コーター (RK Print-Coat Instruments社製、K303PROOFER) を用い、メ

イヤーバーで延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム

りRa (μm) を算出した。但し、平均線の位置は、測定断面中の最も高い凸部と最も低い凹部の平均値とした。又、測定範囲は蒸着断面は0.06 μm 、金属化合物層または金属化合物混合樹脂層断面は2.5 μm とした。

【0036】

【数1】

(PET) (東レ (株) 製、ルミラーS10: 厚さ12 μm) 基材上に塗工した。次いでドライヤーで水分を蒸発させ、厚さ2 μm の乾燥皮膜を得た。

【0039】粒径0.01 μm の酸化マグネシウム (MgO) (和光純薬工業 (株) 製) をエチルアルコール (和光純薬工業 (株) 製、特級) に懸濁させ濃度57g/リットルのMgOのエチルアルコール懸濁液を調製した。この懸濁液を前記塗工方法と同様の方法で乾燥皮膜に塗工した。次いで、この乾燥皮膜にMgOを塗工した延伸PETフィルムをビニールテープで厚紙に固定し、オープン中で180℃で15分間熱処理した。乾燥皮膜にMgOを塗工し、熱処理して得たフィルムは、本発明で定義した耐水性を示した。得られた各耐水性フィルム (厚さ2.5 μm 、MgO堆積層厚さ0.5 μm) について、金属化合物の塗工条件、熱処理条件、耐水性試験および酸素透過度の測定結果を以下の実施例および比較例の測定結果と共に表1に示した。

【0040】(実施例4) 実施例1~3の溶性澱粉に代えてポリビニルアルコール (PVA) (クラレ (株) 製、ポバール105: 重合度500, ケン化度98%以上) を使用した。部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAA水溶液とPVA水溶液を70:30 (重量比) で混合し、濃度15重量%の混合物水溶液を調製した。その他は実施例1と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

【0041】(実施例5) 実施例1~3の溶性澱粉に代えて糖アルコール (東和化成工業 (株) 製、PO20) を使用した。部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAA水溶液と糖アルコール水溶液を70:30 (重量比) で混合し、濃度15重量%の混合物水溶液を調製した。その他は実施例1と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

【0041】(実施例6~9) 酸化マグネシウムの懸濁液を調製する際、アルコール類としてn-ブチルアルコール (和光純薬工業 (株) 製、特級) (実施例6)、カルボン酸類として酢酸 (和光純薬工業 (株) 製、特級) (実施例7)、エステル類として酢酸エチル (和光純薬

36件 PAA 1/20
PE 5-7
→ 観察

工業(株)製、1級)(実施例8)、芳香族化合物類としてトルエン(和光純薬(株)製、1級)をそれぞれ用いた。その他は実施例5と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

(実施例10および11) 酸化マグネシウムに代えて、水酸化カルシウム(和光純薬工業(株)製、1級)(実施例10)、酸化亜鉛(和光純薬工業(株)製)(実施例11)を用いた。その他は実施例2と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

【0042】(実施例12および13) 基材フィルムを延伸ナイロン(O-Ny)(ユニチカ(株)製、エンブレム、厚さ15 μ m)(実施例12)、および未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)(東レ合成フィルム

(株)製、トレファンZK93K、厚さ70 μ m)(実施例13)をそれぞれ用いた。熱処理時間を表1の様に変えた他は実施例2と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

(実施例14~18) 表1に示した条件で実施例1と同様にして耐水性フィルムを得た。即ち、MgOの濃度27g/リットルのエタノール懸濁液を園芸用スプレーにより成形物層にスプレーした(実施例14)、乾燥皮膜を熱処理した後、MgOのエタノール懸濁液をメイヤーバーで塗工した(実施例15)、MgOの水懸濁液をメイヤーバーで塗工した(実施例16)、MgO粉体をニッカスプレーK-III(ニッカ(株)製)で直接噴霧した(実施例17)、実施例1で得た耐水性フィルムを流水で約20秒間洗浄した(実施例18)。

【0043】(比較例1~10) 表1に示した条件で実施例1~3と同様にしてフィルムを得た。得られたものの耐水性、酸素透過度、表面平均粗さRaを表1に示した。

【0044】

【表1】

表1

基材	成形物原料 割合比 (質量比)	熱処理 温度/時間 ℃・min.	方法	粉体の塗工条件 種類	溶媒	量 g/m ²	熱処理 温度/時間 ℃・min.	後処理	耐水性	熱安定度**3
実施例1	80/20	-	マイヤーバー	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.009
実施例2	70/30	-	"	"	"	"	150 30	-	○	0.009
実施例3	60/40	-	"	"	"	"	180 15	-	○	0.009
実施例4	70/30 (*1)	-	"	"	"	"	"	-	○	0.009
実施例5	70/30 (*2)	-	"	"	EtOH	"	"	-	○	0.009
実施例6	70/30	-	"	"	酢酸	"	"	-	○	0.009
実施例7	"	-	"	"	酢酸エチル	"	"	-	○	0.009
実施例8	"	-	"	"	トリエチン	"	"	-	○	0.009
実施例9	"	-	"	"	EtOH	"	"	-	○	0.015
実施例10	"	-	"	Ca(OH) ₂	"	"	"	-	○	0.015
実施例11	"	-	"	ZnO	"	"	"	-	○	0.009
実施例12	"	-	"	MgO	"	"	160 120	-	○	0.009
実施例13	"	-	"	"	"	0.20	180 15	-	○	0.013
実施例14	"	180 15	スプレー	"	"	0.06	"	-	○	0.009
実施例15	"	180 15	マイヤーバー	"	水	"	"	-	○	0.009
実施例16	"	"	"	"	"	0.20	180 15	-	○	0.012
実施例17	"	"	パウダリング	"	"	0.06	"	-	○	0.005
実施例18	"	"	マイヤーバー	"	EtOH	"	"	水洗	○	0.004
比較例1	80/20	-	"	"	"	"	180 15	-	○	0.004
比較例2	70/30	-	"	"	"	"	"	-	○	0.004
比較例3	60/40	-	"	"	"	"	160 30	-	○	0.004
比較例4	70/30 (*1)	-	"	"	"	"	180 15	-	○	0.004
比較例5	70/30 (*2)	-	"	"	"	"	"	-	○	0.02
比較例6	70/30	-	マイヤーバー	TiO ₂	EtOH	0.06	"	-	○	0.02
比較例7	70/30	-	"	Al(OH) ₃	"	"	"	-	○	0.02
比較例8	70/30	-	"	"	"	"	180 15	-	○	0.004
比較例9	70/30	-	"	"	"	"	180 15	-	○	0.004
比較例10	80/20	-	マイヤーバー	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.009

*1 : PAA/PVA=70/30
*2 : PAA/糖アルコール=70/30
単位 (cm²/m²・24h・atm)、30℃、80%RH

【0045】実施例19～58は以下の点を除き、基本的には実施例1～18に準じて行った。MgO塗工した試料フィルムを作成後、MgO塗工面に東洋モートン(株)製接着剤TM-590、硬化剤CAT-56を介し、東レ合成フィルム(株)製、無延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)ZK93K(厚み70μm)をドライミネートした。接着剤の厚みは3μmとした。得られたフィルムは、全てレトルト処理を行った。レトルト処理はトミー工業(株)製オートクレーブBS-325を使用して120℃、20分間行った。

【0046】(実施例19)実施例1の溶性澱粉の種類を東和化成工業(株)製、PO20に替えたこと、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20の組成比を80:20から90:10に替えたこと、及び熱処理をギヤーオープンで180℃、15分から熱風に

より230℃で30秒間に替えたこと以外は、実施例1と同様に行った。得られたフィルムは120℃、20分間のレトルト処理を行った。

(実施例20)部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20の組成比を90:10から80:20に替えた以外は実施例19と同じに行った。

(実施例21)部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20の組成比を90:10から70:30に替えた以外は実施例19と同じに行った。

(実施例22)部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20の組成比を90:10から60:40に替えた以外は実施例19と同じに行った。

(実施例23)実施例21のPO20の代りに実施例4と同様のポリビニルアルコール(PVA)を使用したこと以外は、実施例21と同様に行った。

【0047】（実施例24）PO20の代わりに、ポリアルコールとして和光純薬工業（株）製、一級溶性澱粉を用いた以外は、実施例20と同様に行った。

（実施例25）PO20の代わりに、ポリアルコールとして和光純薬工業（株）製、一級ソルビトールを用いた以外は、実施例20と同様に行った。

（実施例26）PO20の代わりに、ポリアルコールとして和光純薬工業（株）製、一級グリセリンを用いた以外は、実施例22と同様に行った。

（実施例27）熱処理の順序を変えた以外は、実施例20と同じに行った。実施例20では、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20からなる乾燥皮膜を熱処理した後にMgOのエチルアルコールの懸濁液を塗工したが、ここでは乾燥皮膜にこの懸濁液を塗工した後に熱処理をした。

（実施例28）熱処理をギヤーオープンで160℃、15分間に変えた以外は実施例21と同様に行った。

【0048】（実施例29）熱処理をギヤーオープンで160℃、15分間に変えた以外は実施例26と同様に行った。

（実施例30）MgOを和光純薬工業（株）製、水酸化マグネシウム、Mg(OH)₂に替えたことを除いて実施例20と同じに行った。

（実施例31）MgOを和光純薬工業（株）製、水酸化カルシウム、Ca(OH)₂に替えたことを除いて実施例20と同じに行った。

（実施例32）MgOを和光純薬工業（株）製、酸化亜鉛、粒径0.02μmに替えたことを除いて実施例20と同じに行った。

（実施例33）部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20からなる水溶液をPETに塗工する代わりに、二軸延伸ナイロンフィルム（ユニチカ（株）製、エンブレム、ナイロン6、厚さ15μm）に塗工したと及び熱処理条件を熱風により180℃、30秒としたことを除き、実施例20と同じに行った。

（実施例34）部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20からなる成形物層の厚みを2μmから1μmに変えたことを除き、実施例20と同じに行った。

（実施例35）MgOのエチルアルコールの懸濁液の濃度を57g/リットルから5g/リットルに変えたことを除き、実施例20と同じに行った。

【0049】（実施例36）MgOのエチルアルコールの懸濁液に代え、MgOと樹脂の混合溶液を部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20からなる成形物層に塗工したことを除き、実施例20と同じに行った。この混合溶液の詳細は以下の通りである。樹脂は、東洋モートン（株）製、ポリエステル系樹脂AD335AE、硬化剤は同社製イソシアネートCAT-10を使用し、両者をそれぞれ10:1の割合で混合し

た。この樹脂混合物をトルエン/酢酸エチルの混合溶媒（重量比1/1）で希釈し、不揮発分濃度10重量%の樹脂溶液を調製した。次いで、この溶液に、実施例2で用いた酸化マグネシウムを混合した酸化マグネシウム/樹脂の重量割合が1/1の溶液を調製した。樹脂混合物の塗工厚みは0.2μmとした。こうして得られた積層フィルムを、40℃、80%RHで3日間、調湿した。（実施例37）酸化マグネシウム/樹脂の混合割合を1/1から0.5/1に替えたことを除き、実施例36と同じに行った。

（実施例38）樹脂をAD-335AE、硬化剤を東洋モートン（株）製、CAT-10の混合樹脂の代わりに、東洋モートン（株）製ポリエステル系樹脂TM-225AE、硬化剤イソシアネートTM-225Bに代え、樹脂混合割合を重量比で16:1とし、酢酸エチルで希釈し、樹脂溶液の不揮発分濃度を10重量%としたことを除き、実施例36と同じに行った。

【0050】（実施例39）MgOと樹脂の混合割合を1/1から0.5/1にしたことを除き、実施例38と同じに行った。

（実施例40）ポリアルコールをPO20から実施例4で使用したのと同じポリビニルアルコール（PVA）を使用し、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPVAとの混合比を70:30としたことを除き、実施例36と同じに行った。

（実施例41）ポリビニルアルコールをPO20から実施例1と同様の溶性澱粉を使用し、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPVAとの混合比を80:20としたことを除き、実施例36と同じに行った。

（実施例42）ポリビニルアルコールをPO20から実施例25と同様のソルビトールを使用し、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPVAとの混合比を80:20としたことを除き、実施例36と同じに行った。

（実施例43）ポリアルコールをPO20から実施例26で使用したのと同じグリセリンに代え、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとグリセリンとの混合比を60:40としたことを除き、実施例36と同じに行った。

【0051】（実施例44）MgOのエチルアルコールの懸濁液に代え、酸化亜鉛微粒子ポリエステル系樹脂の重量比（金属化合物/樹脂）を1.5/1とした酸化亜鉛微粒子を分散させた懸濁液（住友大阪セメント（株）製、透明性紫外線遮蔽分散液ZR-133）100重量部に対し、硬化剤（大日本インキ（株）製、DN-980）を4重量部の割合で混合し、トルエン/メチルエチルケトン=6/4（重量比）の混合溶媒で希釈し、酸化亜鉛含有樹脂の不揮発分濃度を調整し、樹脂塗工厚み0.2μmとしたことを除いて、実施例36と同じに行った。

(実施例 45) 樹脂塗工厚みを 0.2 μm から 0.1 μm に替えたことを除き実施例 44 と同じに行った。

(実施例 46) 樹脂塗工厚みを 0.2 μm から 0.9 μm に替えたことを除き実施例 44 と同じに行った。

(実施例 47) 基材の PET フィルムを実施例 12 と同様の二軸延伸ナイロンフィルムに替え、成形物層の熱処理を熱風からギヤーオープンに替え、熱処理条件を 180℃、15 分間に替えたことを除き、実施例 44 と同じに行った。

【0052】(実施例 48~50) 部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA と PO20 の組成比を 80:20 から 90:10 (実施例 48)、70:30 (実施例 49)、60:40 (実施例 50) に替えたことを除き、実施例 44 と同じに行った。

(実施例 51) 部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA と PO20 からなる成形物層の厚みを 2 μm から 1 μm に替えたことを除き、実施例 44 と同じに行った。

(実施例 52) 部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA と PO20 からなる成形物層の熱処理を、ギヤーオープンを使用し、160℃で 15 分間としたことを除き、実施例 44 と同じに行った。

(実施例 53) 部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA とグリセリンとの組成比が 60:40 である成形物の熱処理を、熱風からギヤーオープンに替え、熱処理条件を 160℃、15 分間としたことを除き実施例 44 と同じに行った。

【0053】(実施例 54) 酸化マグネシウムに替え和光純薬工業(株)製、水酸化マグネシウムを使用したことを除き、実施例 36 と同じに行った。

(実施例 55) 酸化マグネシウムに替え和光純薬工業(株)製、水酸化カルシウムを使用したことを除き、実施例 36 と同じに行った。

(実施例 56) 金属化合物側に接着剤を介し CPP を積層したのに替え、基材の PET 側に CPP を積層したことを除き、実施例 44 と同じに行った。

(実施例 57) CPP の代わりに、東レ(株)製、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム S10、厚み 25 μm を接着剤を介して積層したことを除き、実施例 44 と同じに行った。

(実施例 58) 酸化マグネシウムを塗工後、実施例 36 で用いたポリエステル系樹脂 AD-335AE と硬化剤イソシアネート CAT-10 の混合樹脂溶液を塗工したことを除き、実施例 20 と同様に行った。

【0054】(比較例 11) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 19 と同じに行った。

(比較例 12) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 20 と同じに行った。

(比較例 13) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 21 と同じに行った。

(比較例 14) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 22 と同じに行った。

(比較例 15) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 25 と同じに行った。

【0055】(比較例 16) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 26 と同じに行った。

(比較例 17) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 24 と同じに行った。

(比較例 18) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 23 と同じに行った。

(比較例 19) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 28 と同じに行った。

(比較例 20) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 29 と同じに行った。

(比較例 21) MgO とエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例 33 と同じに行った。

【0056】(比較例 22) エチレン-ビニルアルコール共重合体ケン化物フィルム(クラレ(株)製、エパール EP・F、厚み 15 μm) に実施例 36 と同様の MgO と AD-335AE 樹脂の混合溶液を塗工した。また、他が部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA とポリビニルアルコールからなる成形物層内の亜鉛原子の存在量を TEM-EDX で調べたのに対し、エパール層内の亜鉛原子の存在量を調べた。

(比較例 23) MgO と AD-335AE の混合溶液に替え、実施例 1 の MgO のエチルアルコール懸濁液を塗工したことを除き、比較例 22 と同様に行った。また、他が部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA とポリビニルアルコールからなる成形物層内の亜鉛元素の浸入量を TEM-EDX で調べたのに対し、エパール層内の亜鉛原子の存在量を調べた。

(比較例 24) 実施例 20 では、MgO とエチルアルコールの懸濁液を部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA と PO20 からなる成形物層上に塗工したが、ここでは、MgO のエチルアルコールの懸濁液を PET 側に塗工した。

(比較例 25) PET の代わりに尾池工業(株)製、蒸着フィルム MOS-TO を用い、中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA と PO20 からなる成形物層の塗工

は行わなかったことを除き、実施例19と同じに行った。

【0057】実施例19～実施例40の積層体の製造条件、層構成を表2に、実施例41～実施例58の積層体の製造条件、層構成を表3に、比較例11～25の積層表2

体の製造条件を表4に示した。また、得られた積層体の性状を表5（実施例19～50）及び表6（実施例51～58及び比較例11～25）に示した。

【0058】

【表2】

	①基材	②成形物				③ 金属化合物・金属化合物混合樹脂				④積層	層構成
		Pal*1	混合比	厚さ μm	熱処理条件 *4	金属化合物	樹脂	金属化合物 塗工量 /樹脂 *6	塗工量 *6		
実施例19	PET	P020	90/10	2	前230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例20	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例21	PET	P020	70/30	2	前230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例22	PET	P020	60/40	2	前230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例23	PET	PVA	70/30	2	前230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例24	PET	溶性澱粉	80/20	2	前230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例25	PET	ソルビトール	80/20	2	前230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例26	PET	グリセリン	60/40	2	前230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例27	PET	P020	80/20	2	後230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例28	PET	P020	70/30	2	前160℃15分	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例29	PET	グリセリン	60/40	2	前160℃15分	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例30	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	Mg(OH) ₂	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例31	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	Ca(OH) ₂	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例32	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	ZnO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例33	O-Ny	P020	80/20	2	前180℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例34	PET	P020	80/20	1	前230℃30秒	MgO	—	—	0.7g/m ²	CPP	①②③④
実施例35	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	MgO	—	—	0.06g/m ²	CPP	①②③④
実施例36	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	MgO	P*2	1/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例37	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	MgO	P*2	0.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例38	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	MgO	P*3	1/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例39	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	MgO	P*3	0.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例40	PET	PVA	70/30	2	前230℃30秒	MgO	P*2	1/1	0.2μm	CPP	①②③④

Pal*1：ポリアルコール、P*2：AD335-AE（ポリエステル系）、P*3：TM-225AE（ポリエステル系）、
*4：熱処理条件で単位が秒のものは熱風吹付、単位が分のものはギヤーオープン、前：成形物層を熱処理してから金属化合物を塗工、
後：金属化合物を塗工してから熱処理した。
塗工量*6：g/m²は塗布量、μmは塗工厚さ

【0059】

【表3】

表3

	①基材	②成形物				③ 金属化合物・金属化合物混合樹脂				④積層	層構成
		Pal*1	混合比	厚さ μm	熱処理条件 *4	金属化合物	樹脂	金属化合物 塗工量 /樹脂 厚さ	塗工量 厚さ		
実施例41	PET	溶性澱粉	80/20	2	前230℃30秒	MgO	P*2	1/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例42	PET	ソルビトール	80/20	2	前230℃30秒	MgO	P*2	1/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例43	PET	グリセリン	60/40	2	前230℃30秒	MgO	P*2	1/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例44	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例45	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	ZnO	P*5	1.5/1	0.1μm	CPP	①②③④
実施例46	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	ZnO	P*5	1.5/1	0.9μm	CPP	①②③④
実施例47	O-Ny	P020	80/20	2	前180℃15分	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例48	PET	P020	90/10	2	前230℃30秒	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例49	PET	P020	70/30	2	前230℃30秒	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例50	PET	P020	60/40	2	前230℃30秒	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例51	PET	P020	80/20	1	前230℃30秒	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例52	PET	P020	80/20	2	前160℃15分	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例53	PET	グリセリン	60/40	2	前160℃15分	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例54	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	Mg(OH) ₂	P*2	1/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例55	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	Ca(OH) ₂	P*2	1/1	0.2μm	CPP	①②③④
実施例56	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	CPP	④①②③
実施例57	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	ZnO	P*5	1.5/1	0.2μm	PET	①②③④
実施例58	PET	P020	80/20	2	前230℃30秒	MgO:0.7g/m ² 塗工後、P*2を0.2μm塗工				CPP	①②③④

P*5：ZR-133（ポリエステル系）

【0060】

【表4】

表4

	①基材	②成形物				③ 金属化合物・金属化合物混合樹脂				④積層	層構成
		Pal*1	PAA含量 %	厚さ μm	熱処理条件 *4	金属化合物	樹脂	金属化合物 /樹脂	塗工量 *6		
比較例11	PET	P020	90	2	前230°C 30秒	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例12	PET	P020	80	2	前230°C 30秒	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例13	PET	P020	70	2	前230°C 30秒	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例14	PET	P020	60	2	前230°C 30秒	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例15	PET	ソルビトール	80	2	前230°C 30秒	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例16	PET	グリセリン	60	2	前230°C 30秒	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例17	PET	溶性澱粉	80	2	前230°C 30秒	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例18	PET	PVA	70	2	前230°C 30秒	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例19	PET	P020	70	2	前160°C 15分	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例20	PET	グリセリン	60	2	前160°C 15分	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例21	O-Ny	P020	80	2	前180°C 15分	—	—	—	—	CPP	①②④
比較例22	EVOH	—	—	—	—	ZnO	P*5	1.5/1	$0.2\mu\text{m}^2$	CPP	①③④
比較例23	EVOH	—	—	—	—	MgO	—	—	$0.7\text{g}/\text{m}^2$	CPP	①③④
比較例24	PET	P020	80	2	前230°C 30秒	MgO	—	—	—	CPP	③①②
比較例25	PET	—	—	—	—	SiO _x	—	—	—	CPP	①②④

【0061】

【表5】

表5

	酸液透過度		耐水性	Ra (μm)		金属化合物 存在比
	前*6	後*7		AFM	TBM	
実施例19	0.2	0.2	○	0.015	0.06	1.56
実施例20	<0.1	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例21	0.2	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例22	<0.1	0.4	○	0.015	0.06	1.56
実施例23	0.2	0.2	○	0.015	0.06	1.56
実施例24	0.2	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例25	0.1	0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例26	0.2	0.5	○	0.015	0.06	1.56
実施例27	<0.1	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例28	0.6	3.9	○	0.015	0.06	2.50
実施例29	0.1	0.2	○	0.015	0.06	2.50
実施例30	0.4	0.9	○	0.019	0.06	1.56
実施例31	1.0	0.9	○	0.019	0.06	1.56
実施例32	0.9	0.2	○	0.019	0.06	1.56
実施例33	4.3	<0.1	○	0.015	0.06	2.50
実施例34	<0.1	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例35	1.4	3	○	0.015	0.06	1.56
実施例36	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例37	<0.1	1.2	○	0.003	0.02	1.56
実施例38	<0.1	0.2	○	0.003	0.02	1.56
実施例39	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例40	0.2	0.2	○	0.003	0.02	1.56
実施例41	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例42	<0.1	3.5	○	0.003	0.02	1.56
実施例43	0.2	0.5	○	0.003	0.02	1.56
実施例44	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例45	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例46	0.4	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例47	4.3	<0.1	○	0.003	0.02	2.50
実施例48	0.5	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例49	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例50	0.3	0.2	○	0.003	0.02	1.56

前*6) : レットルト処理前測定、 後*7) : レットルト後測定

【0062】

【表6】

表 6

	酸素透過度		耐水性	Ra (μm)		金属化合物 存在比
	前*6	後*7		A F M	T E M	
実施例 5 1	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 5 2	0.6	4.0	○	0.003	0.02	2.50
実施例 5 3	0.2	0.2	○	0.003	0.02	2.50
実施例 5 4	0.4	0.9	○	0.004	0.02	1.56
実施例 5 5	0.5	1.0	○	0.004	0.02	1.56
実施例 5 6	0.3	1.0	○	0.003	0.02	1.56
実施例 5 7	0.3	1.0	○	0.003	0.02	1.56
実施例 5 8	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
比較例 1 1	13	50	○	—	—	0
比較例 1 2	1.0	14	○	—	—	0
比較例 1 3	0.5	20	○	—	—	0
比較例 1 4	0.9	40	○	—	—	0
比較例 1 5	3.5	14	○	—	—	0
比較例 1 6	40	100	○	—	—	0
比較例 1 7	1.0	14	○	—	—	0
比較例 1 8	0.4	15	○	—	—	0
比較例 1 9	122	140	○	—	—	0
比較例 2 0	77	130	○	—	—	0
比較例 2 1	30	110	○	—	—	0
比較例 2 2	6.2	47	○	0.003	0.02	0
比較例 2 3	5.9	47	○	0.015	0.06	0
比較例 2 4	1.0	14	○	0.015	0.02	0
比較例 2 5	1.0	14	○	0.001	0.0004	0

【0063】

【発明の効果】金属化合物を塗工した場合、酸素ガスバ
リヤー性は大きく改善される。しかも塗工方法は真空蒸
着法に比べ簡便、安価な方法である。また、熱処理によ

り耐水性が付与され、水洗等によってガスバリアー性が
劣化しない耐水性・高酸素ガスバリアー性フィルムが得
られる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 智明

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター
内

(72)発明者 長谷川 智久

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター
内

(72)発明者 雑賀 徹

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター
内